MESSUNG DER DIELECTRICITÄTSCONSTANTEN VERFLÜSSIGTER GASE UND DIE MOSSOTTI-CLAUSIUS'SCHE FORMEL.

INAUGURAL-DISSERTATION

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT (II. SECTION)

DER

KGL. LUDWIG-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT ZU MÜNCHEN

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VORGELEGT VON

FRITZ LINDE

AUS MÜNCHEN.

MIT EINER TAFEL.

LEIPZIG

JOHANN AMBROSIUS BARTH (ARTHUR MEINER)

1895.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Die Dielectricitätsconstanten (D. C.) einer grossen Anzahl von Gasen und Dämpfen sind bekannt, besonders durch Messungen von Boltzmann[1]), Klemenčič[2]) und Lebedew[3]). Die D. C. derselben Substanzen in flüssigem Zustand sind experimentell bestimmt fast bei allen denen, welche bei gewöhnlicher Temperatur und Atmosphärendruck flüssig sind.

Die Mossotti-Clausius'sche Formel:

$$\frac{K+2}{K-1}d = D = \text{const.} \quad \text{oder} \quad K = \frac{D+2d}{D-d},$$

wo K die D. C., d die Dichte, D die sogenannte Maximaldichte einer Substanz, gestattet die D. C. derselben für einen Aggregatzustand aus derjenigen in einem anderen Aggregatzustand zu berechnen. Für diejenigen Substanzen, bei welchen die D. C. in beiden Zuständen bekannt ist, hat Lebedew l. c. den Gültigkeitsbereich der Formel besprochen. Er fand sie geeignet 1. bei vielen Substanzen zu oben genannter Berechnung, 2. zur Berechnung der Veränderlichkeit der D. C. mit der Temperatur innerhalb eines Aggregatzustandes.

In der vorliegenden Arbeit ist die Lösung der Aufgabe versucht, durch Messung der D. C. einiger sehr flüchtiger Substanzen in flüssigem Zustande weiteres Material zur Prüfung obiger Formel zu liefern, und diese Prüfung dann durchzuführen.

Es kam zunächst die nur bei sehr schlechten Leitern anwendbare, von Schiller[4]) angegebene Methode zur An-

1) Boltzmann, Wien. Ber. **69.** p. 795. 1874; Pogg. Ann. **155.** p. 403. 1875.

2) Klemenčič, Wien. Ber. **91.** p. 712. 1885.

3) Lebedew, Wied. Ann. **44.** p. 288. 1891.

4) Schiller, Pogg. Ann. **152.** p. 535. 1874.

wendung, welche im wesentlichen in der Messung der Schwingungsdauer electrischer Schwingungen in einem ungeschlossenen Leiter besteht. Die Ergebnisse der dieser Methode zu Grunde liegenden Rechnung, wie sie Schiller durchgeführt hat, sind kurz folgende: Ist p der Selbstinductionscoefficient, w der Widerstand, c die electrostatische Capacität der ungeschlossenen secundären Spule eines Inductoriums, so treten in derselben beim Oeffnen des Primärstromes electrische Schwingungen auf, wenn:

$$\frac{1}{4}\left(\frac{w}{p}\right)^2 < \frac{1}{pc}$$

ist. Die Schwingungsdauer derselben ist:

$$T_0 = \sqrt{p\,c\,(\pi^2 + \lambda^2)}, \quad \text{wo} \quad \lambda = \frac{1}{2}\frac{w}{p}T_0$$

das natürliche logarithmische Decrement der Schwingungen bedeutet. Verbindet man das eine Ende der secundäre Spule mit einem Luftcondensator von der Capacität C, so geht T_0 über in:

$$T_1 = \sqrt{p\,(c + C)\,(\pi^2 + \lambda^2)}.$$

Tritt in demselben Condensator an die Stelle der Luft ein Dielectricum von der D. C. K, so wird die Schwingungsdauer:

$$T_2 = \sqrt{p\,(c + K\,C)\,(\pi^2 + \lambda^2)}.$$

Es folgt:

$$K = \frac{T_2^2 - T_0^2}{T_1^2 - T_0^2}.$$

Isolirt das Dielectricum nicht vollkommen, so wird die Dämpfung grösser. Es muss dann T_2 auf die gleiche Dämpfung umgerechnet werden, wie sie für T_1 und T_0 gilt, oder es müssen alle drei Werthe der Schwingungsdauer durch Multiplication mit $\sqrt{1 + \lambda^2/\pi^2}$ auf die ohne Dämpfung geltenden reducirt werden.

Das wichtigste der zur Messung der Schwingungsdauer nöthigen Instrumente ist der von Schiller l. c. eingehend beschriebene Helmholtz'sche Pendelunterbrecher. Er besteht bekanntlich aus zwei Contacten, welche durch ein immer aus gleicher Höhe herabfallendes schweres Pendel aufgeschlagen werden können. Die Lage des einen ist fest, die des anderen ver-

änderlich und kann durch eine Mikrometerschraube mit Trommeltheilung genau ermittelt werden. Die Verschiebung um einen Scalentheil der letzteren verändert die Zeit, welche zwischen dem Aufschlagen der Contacte verstreicht, um ungefähr ein Milliontel Secunde.

Die Messung der Schwingungsdauer geschieht in folgender Weise: Das eine Ende der secundären Spule eines Inductoriums ist durch den feststehenden Contact des Pendelunterbrechers mit dem einen Quadrantenpaare eines Electrometers verbunden, während das andere Ende der Spule und das zweite Quadrantenpaar zur Erde abgeleitet sind. Der primäre Strom ist durch den beweglichen Contact des Unterbrechers geschlossen, sodass die Zeitdifferenz zwischen dem Oeffnen des Primärstromes und dem Abtrennen des Electrometers von der secundären Spule beliebig variirt und genau gemessen werden kann. Man beobachtet die Umkehrpunkte der Schwingungen, d. h. diejenigen Stellungen des beweglichen Contactes, bei welchen die Ladung des Electrometers ihr Vorzeichen wechselt. Die Verschiebung zwischen zwei aufeinanderfolgenden Stellungen dieser Art ist dann die Schwingungsdauer, ausgedrückt in Scalentheilen der Trommel. Drei Werthe der Schwingungsdauer sind zu ermitteln: einmal, wenn nur Rolle und Electrometer den secundären Leiter bilden, sodann, wenn der Messcondensator mit Luft hinzugeschaltet ist, schliesslich, wenn derselbe mit der zu untersuchenden Flüssigkeit beschickt ist.

Ausser dem Pendelunterbrecher, bezüglich dessen näherer Beschreibung ich auf Schiller's Arbeit verweise — ich benutzte dasselbe Exemplar, wie Schiller — waren erforderlich: ein Inductorium, ein Electrometer und ein Messcondensator. Ersteres war ein gewöhnlicher Schlittenapparat. Das Electrometer, Mascart'scher Construction, hatte eine bifilar an einem Seidenfaden aufgehängte Nadel, welche durch Platindraht und concentrirte Schwefelsäure mit dem einen Pol einer Zamboni'schen Säule dauernd verbunden war. Der andere Pol der letzteren, sowie das eine Quadrantenpaar und das Gehäuse standen mit der Wasserleitung in Verbindung. Die Ablesung erfolgte mit Fernrohr, Spiegel und Scala aus ca. 3 m Entfernung. Bei dieser Anordnung verursachte die Ladung des isolirten Quadrantenpaares auf 1 Volt einen ersten

Ausschlag von ca. 200 Scalentheilen. Der Messcondensator war von Hrn. Arons construirt, welcher ursprünglich die Messungen selbst ausführen wollte, sie aber später, durch andere Arbeiten verhindert, mir übertrug. Er besteht aus drei ineinander gesteckten schmiedeeisernen Cylindern. Der innerste ist massiv, 6 cm dick, 20 cm lang und ist durch je 3 radiale Eisenstifte an jedem Ende fest und leitend mit dem äussersten Cylinder verbunden, welcher bei gleicher Länge 7,5 cm inneren, 8 cm äusseren Durchmesser hat. Zwischen diesen ist durch Hartgummistückchen isolirt der mittlere Cylinder befestigt. Er ist bei 6,4 cm innerem, 6,9 cm äusseren Durchmesser 1,6 cm kürzer, als die beiden anderen. Die Art der coaxialen Befestigung geht aus den beiden Zeichnungen, Fig. 1 und 2, Maassstab 1:4, hervor.

Dieser Apparat sitzt in einem schmiedeeisernen cylindrischen Gefäss, welches unten durch einen ebenen Boden verschlossen, oben mit einem Flansch zum Aufschrauben des Deckels versehen ist. Der Cylinder ist 25 cm lang und im Lichten 9 cm weit bei einer Wandstärke von 0,8 cm, während Flansch und Deckel einen Durchmesser von 20 cm, eine Dicke von 1,5 cm haben. Ersterer ist mit einer Nute, letzterer mit einem in diese passenden erhöhten Ring versehen, welche mit Hülfe eines in die Nute gelegten Bleiringes die Dichtung besorgen.

Der äusserste und innerste Cylinder des Condensators sind durch das Einsetzen in das zur Erde abgeleitete Gefäss ebenfalls abgeleitet. Der Sicherheit halber wird noch eine Feder aus blankem Kupferdraht zwischen den äusseren Cylinder und die Gefässwand geklemmt. An den mittleren, isolirten Cylinder ist ein kurzer, dicker Kupferdraht angelöthet; ein Klemmschräubchen verbindet diesen mit einem dünnen Kupferdraht, welcher mit Siegellack in eine Glascapillare gekittet ist. Letztere ist in die Durchbohrung eines in der Gefässwand verschraubten und verlötheten Bolzens gesteckt und durch einen Gummiring, welcher sich an eine Verdickung am Ende der Capillare anlegt, gedichtet (vgl. Fig. 2). Hierdurch wird der Draht isolirt aus dem Gefäss heraus zu dem mit dem Electrometer verbundenen Ende der secundären Spule geführt.

Die Zuführung des zu condensirenden Gases geschieht durch ein Rohr, welches in der Mitte des Deckels eingeschraubt und durch einen Hahn verschliessbar ist. Zwischen Hahn und Deckel hat das Rohr zwei seitliche Ansätze, welche durch starke Glasplatten geschlossen sind; letztere werden durch Ueberwurfmuttern festgehalten und durch Gummiringe gedichtet (vgl. Fig. 2). Diese Vorrichtung dient mit Hülfe eines Schwimmers dazu, die Höhe der Oberfläche der Flüssigkeit im Gefäss zu ermitteln. Der Schwimmer besteht aus einer runden Korkplatte von 8 cm Durchmesser und 1 cm Dicke, welche mit drei Glasfüssen auf dem massiven Cylinder des Condensators ruht. Ein in der Mitte derselben befestigtes Stück 2 mm dicken Aluminiumdrahtes ragt in das Rohr hinein und hat an der Stelle, wo er durch die Glasplatten gesehen wird, eine eingefeilte Marke. Sobald die Oberfläche der Flüssigkeit hoch genug über dem Condensator steht, wird der Schwimmer gehoben und die Marke steigt im Rohre.

Bei der Versuchsanordnung ist hauptsächlich auf zwei Umstände zu achten. Erstens müssen alle nicht zur Erde abgeleiteten Theile der Leitung, also die Verbindung des einen Pols des Inductoriums mit dem mittleren Cylinder des Condensators und mit dem einen Quadrantenpaar des Electrometers, sehr gut isolirt sein, weil sonst die Schwingungen stark, unter Umständen bis zum aperiodischen Abfall gedämpft werden. Zweitens muss die Capacität des ganzen Systems ausser dem Condensator während einer ganzen Messung, d. h. der Bestimmung der drei Werthe der Schwingungsdauer, aus welchen die D. C. berechnet wird, möglichst constant gehalten werden. Um beides zu erleichtern, ist die Leitung von dem festen Contact des Unterbrechers bis zum Electrometer — ca. 2,4 m — durch ein 1 cm weites Glasrohr geführt, welches mittels durchbohrter Paraffinpfropfen in einem 4 cm weiten, zur Erde abgeleiteten Messingrohr festgelegt ist.

Ferner muss dafür gesorgt werden, dass alle die Capacitäten, welche bei der Messung *mit* Condensator die Schwingungsdauer beeinflussen, durch das Einfüllen der Flüssigkeit aber nicht geändert werden, schon bei der Messung *ohne* Condensator angefügt sind. Dies gilt besonders für die Zuleitung durch die Gefässwand, denn die Capacität des in die Glas-

capillare eingekitteten Drahtstückes darf wegen seiner sehr kleinen Entfernung von der abgeleiteten Gefässwand, zumal bei der relativ hohen D. C. des Glases, nicht vernachlässigt werden. Bei der Messung der Schwingungsdauer ohne Condensator wurde daher der Zuleitungsdraht aus dem oben genannten Klemmschräubchen gelöst. Allerdings ändert sich die Capacität des innerhalb des Gefässes verlaufenden Theils der Leitung bei der Füllung mit Flüssigkeit, indem die von ihm ausgehenden Kraftlinien zum Theil die Flüssigkeit durchsetzen; aber wenn man dafür sorgt, dass der Draht möglichst weit von den abgeleiteten Metalltheilen entfernt bleibt, so ist seine Capacität überhaupt so klein, dass sie gegenüber derjenigen des Condensators verschwindet.

Schwierig ist es, den Einfluss der Hartgummistückchen, mittels welcher der mittlere Cylinder festgehalten ist, auf die Capacität in Rechnung zu setzen. Eine rohe Rechnung ergiebt folgendes: Ist A der freie, B der von Hartgummi bedeckte Theil der Oberfläche des mittleren Cylinders, K die D. C. des Hartgummis, K_1 die der Flüssigkeit, ist ferner unter Annahme eines bis zum Cylinderrand homogenen Feldes c die Capacität der Flächeneinheit des mittleren Cylinders für Luft als Dielectrikum, so ist die Capacität des Condensators mit Luft:

$$C_0 = Ac + KBc,$$

mit der Flüssigkeit:

$$C_1 = K_1 Ac + KBc.$$

Es folgt:

$$K_1 = \frac{C_1}{C_0}\left(1 + K\frac{B}{A}\right) - K\frac{B}{A}.$$

Die ohne Berücksichtigung der Hartgummistücke berechnete D. C. ist:

$$K_1' = \frac{C_1}{C_0};$$

die Correctur wird daher:

$$K_1 - K_1' = (K_1' - 1)K\frac{B}{A}.$$

In unserem Falle ist $A = 400$ qcm, $B = 1{,}8$ qcm, wenn man die ringförmigen Bodenflächen des Cylinders als zur

Capacität wenig beitragend ausser Betracht lässt. Schiller[1]) fand als D. C. des Hartgummis: $K = 2{,}21$. Es wird daher:

$$K\frac{B}{A} = 0{,}01 \quad \text{und} \quad K_1 - K_1' = (K_1' - 1)\,0{,}01.$$

Für $K_1 = 1$ wird die Correctur natürlich Null, für wachsende Werthe von K_1 nähert sie sich 1 Proc. Die von mir gemessenen D. C. liegen sämmtlich nahe an dem Werth $K_1 = 1{,}6$, sodass die Correctur ungefähr ein Drittel Procent beträgt, eine Grösse, die noch in die Beobachtungsfehler fällt.

Zur Bestimmung eines Werthes der Schwingungsdauer wurde entweder eine gerade Anzahl von Umkehrpunkten beobachtet und zwar von einer bestimmten Stelle angefangen der erste, vierte, siebente, zehnte etc., oder es wurden mehrere Sätze von je 4 aufeinanderfolgenden Umkehrpunkten beobachtet, zwischen denen eine gerade Anzahl von Schwingungen lag. Der wahrscheinlichste Werth der Schwingungsdauer wird hieraus nach bekannten Regeln berechnet.

Schiller gibt an, dass die ersten Schwingungen durch den Unterbrechungsfunken beeinträchtigt seien. Ich habe dies nie beobachtet und daher meist schon den ersten oder zweiten Umkehrpunkt zur Bestimmung der Schwingungsdauer mit benutzt. Bei der gewöhnlichen geringen Dämpfung waren 35 bis 40 Umkehrpunkte sicher zu ermitteln, wenn in die primäre Leitung, deren Strom ein Leclanché-Element lieferte, noch 5 bis 10 Ohm Widerstand geschaltet waren.

Da die Bestimmung der Lage eines einzelnen Umkehrpunktes auf ca. 2 Trommeltheile genau erfolgt, so kann bei dieser Beobachtungsweise der Fehler bei der Bestimmung der Schwingungsdauer 0,1 Trommeltheil nicht übersteigen. Die ungünstigste Combination von drei Fehlern dieser Grösse bei der Bestimmung der drei zu einer Messung gehörigen Schwingungsdauern verursacht für D. C. der hier in Betracht kommenden Grössenordnung einen Fehler von ca. 1,9 Proc. Im allgemeinen wird derselbe daher 1 Proc. nicht erreichen.

Zur Bestimmung der Dämpfung musste der Widerstand der Primärleitung um ca. 100 Ohm erhöht werden, damit die hierbei zu beobachtenden Maximalausschläge des Electrometers

1) Schiller, l. c. p. 556

bei den ersten Schwingungen nicht über die Scala hinausgingen. Es wurden zwei durch eine gerade Anzahl von Schwingungen getrennte Maximalausschläge gemessen. Die Differenz der Logarithmen der letzteren, dividirt durch jene Anzahl, gibt dann das logarithmische Decrement λ.

Messungen gelangen bei Kohlensäure und Stickoxydul. Die in eisernen Bomben käuflichen Flüssigkeiten wurden durch ein Bleirohr von 1,5 mm Lumen und über 3 mm Wandstärke in das durch eine Kältemischung aus Eis und Kochsalz abgekühlte Condensatorgefäss überdestillirt. Bei den ersten Versuchen mit flüssiger Kohlensäure kamen keine Schwingungen zu Stande, sondern aperiodischer Abfall des Electrometerausschlages zeigte bedeutende Leitung zwischen den beiden Belegungen des Condensators an. Die eisernen Cylinder hatten Rost angesetzt. Galvanische Vernickelung half wenig, da das Nickel nicht in die kleinen Risse und Rauheiten des Eisens eindrag. Vollkommen zum Ziele führte die Verzinnung des ganzen Apparates. Die Füllung mit flüssiger Kohlensäure vergrösserte die Dämpfung von da an meistens nicht merklich.

Die Temperatur der Flüssigkeiten wurde durch ihren Druck bestimmt, wobei für N_2O bei allen Temperaturen, für CO_2 unter 0° die Regnault'schen Spannungscurven, für CO_2 über 0° die neue Curve von Amagat[1]) zu Grunde gelegt wurden. Zur Messung des Druckes wurde nach beendigter Füllung oberhalb des Hahnes ein Hydraulic-Manometer von Schaeffer und Budenberg aufgeschraubt, dessen Theilung die Drucke von 0 bis 100 kg pro Quadratcentimeter von 2 zu 2 kg angab. Die Vergleichung desselben mit einem Manometer der gleichen Fabrik, welches nach einem Quecksilbermanometer corrigirt war, ergab folgende Correctionstabelle:

p'	p	Corr.
13,4	12,1	− 1,3
25,2	25,0	− 0,2
37,3	37,1	− 0,2
49,6	49,2	− 0,4
61,3	61,2	− 0,1
73,6	73,3	− 0,3
84,6	85,4	+ 0,8

1) Amagat, Compt. rend. **114**, p. 1093. 1892.

Hierin ist p' der abgelesene, p der wahre Druck in Kilogramm pro Quadratcentimeter. Wie man sieht, sind gerade in dem für die beiden Flüssigkeiten in Betracht kommenden Gebiete die Correctionen nicht gross.

Bevor ich die Resultate meiner Beobachtungsreihen mittheile, gebe ich das vollkommene Schema eines Versuchs:

I. Bestimmung der drei Werthe der Schwingungsdauer:

1. Ohne Condensator.

Nummer d. Umkehrpunkte	Lage
1	82
2	117
3	153
4	185
21	809
22	845
23	881
24	919

$$T_0 = \frac{863{,}5 - 135{,}25}{20} = 36{,}41$$

Dämpfung

Nummer d. Maximalausschläge	Grösse
2	580
12	184

$$\lambda = \frac{1}{10}(ln\,580 - ln\,184) = 0{,}115$$

2. Mit Luftcondensator.

Nummer d. Umkehrpunkte	Lage
1	95
2	141
3	191
4	237
21	1061
22	1109
23	1157
24	1205

$$T_1 = \frac{1133 - 166}{20} = 48{,}35$$

Dämpfung

Nummer d. Maximalausschläge	Grösse
2	407
22	72

$$\lambda = \frac{1}{20}(ln\,407 - ln\,72) = 0{,}086$$

3. Mit Kohlensäure im Condensator bei 40,4 Atm. also $+6{,}5^0$.

Nummer d. Umkehrpunkte	Lage
1	101
2	155
3	209
4	262
21	1180
22	1233
23	1286
24	1339

$$T_2 = \frac{1259{,}5 - 181{,}75}{20} = 53{,}89$$

Dämpfung

Nummer d. Maximalausschläge	Grösse
2	429
22	41

$$\lambda = \frac{1}{20}(ln\,429 - ln\,41) = 0{,}117$$

II. Berechnung der D. C. hieraus.

Die drei Werthe der Dämpfung sind so klein und einander so ähnlich, dass diese nicht zu berücksichtigen ist. Es ergiebt sich die D. C. der flüssigen Kohlensäure bei $+ 6{,}5^0$

$$K = \frac{53{,}89^2 - 36{,}41^2}{48{,}35^2 - 36{,}41^2} = 1{,}560$$

Die Resultate der Messungen mit flüssiger Kohlensäure sind in der folgenden Tab. I zusammengestellt.

Tabelle I.

D. C. der flüssigen Kohlensäure.

Nr.	p	t	K
1	27,9	− 7,5	1,621
2	29,8	− 5	1,605
3	34,1	0	1,579
4	34,1	0	1,589
5	40,4	+ 6,5	1,560
6	42,4	+ 8,5	1,547
7	44,2	+ 10	1,535
8	50,7	+ 15,5	1,530
9	53,0	+ 17,5	1,526

Unter p stehen die corrigirten und auf Atmosphären zu 760 mm Hg umgerechneten Drucke, unter t die zugehörigen Temperaturen, unter K die aus den Beobachtungen berechneten D. C. Versuch Nr. 6 und 9 waren die einzigen, bei denen die Dämpfung so gross war, dass sie in der Rechnung berücksichtigt werden musste. Es fand sich nämlich:

bei Nr. 6 $\lambda = 0{,}444$ bei Nr. 9 $\lambda = 0{,}359$.

Dass die grössere Leitungsfähigkeit keinen merklichen Einfluss auf die D. C. hatte, beweisen die bei diesen Messungen gefundenen Werthe derselben, welche sich vollkommen befriedigend unter die übrigen einreihen.

Das Stickoxydul wurde in kleinen eisernen Flaschen mit je 850 g Inhalt von der Firma Ash & Sons bezogen. Die Messungen an demselben, bei denen durchweg die Dämpfung sehr klein war, ergaben die in der Tab. II enthaltenen Resultate.

Tabelle II.

D. C. des flüssigen Stickoxyduls.

Nr.	p	t	K
1	31,8	− 6	1,647
2			1,639
3	35,6	− 0,5	1,600
4	39,5	+ 4	1,583
5			1,589
6			1,575
7	44,7	+ 10	1,555
8	49,0	+ 14,5	1,522

Ich habe auch einige Versuchsreihen zur Bestimmung der D. C. von CO_2 und N_2O in Gasform bei verschiedenen Drucken ausgeführt. Da hierbei nur die Verschiedenheit der D. C. vom Werth 1 interessirt, die absolute Genauigkeit der Messungen aber dieselbe ist, wie früher, nämlich auf ungefähr 1 Proc., so müssen diese Messungen als sehr rohe bezeichnet werden. Es wurde daher auf vollkommene Entfernung der Luft aus dem Condensatorgefäss kein Gewicht gelegt. Die Füllung erfolgte in der Weise, dass ich in das mit Luft von Atmosphärendruck gefüllte Gefäss Gas bis zu ca. 10 Atm. einströmen und dann wieder ausblasen liess, wobei ca. $^9/_{10}$ der Luft mitgingen. Hierauf wurde mit Gas fast bis zum Sättigungsdruck, also gegen 50 Atm., gefüllt, sodass die Luft nunmehr dem Gewicht nach ca. $^1/_{800}$ des Inhalts ausmachte. Die Messungen wurden dann bei hohem Druck begonnen, die niedrigeren Drucke durch stufenweises Ausblasenlassen hergestellt. Die herrschende Zimmertemperatur betrug ungefähr 15°.

Die Resultate sind in den Tab. III und IV enthalten.

Tabelle III.

D. C. des Kohlensäuregases bei 15°.

p	K
39,5	1,060
30,3	1,041
19,9	1,015
9,4	1,009
39,5	1,061
29,8	1,033
19,9	1,019

Tabelle IV.

D. C. des Stickoxydulgases bei 15°.

p	K
39,5	1,070
34,7	1,058
29,8	1,051
25,0	1,037
19,9	1,026
14,3	1,013
37,6	1,059
29,8	1,045
19,9	1,021
9,4	1,010

Versuche, welche ich mit flüssiger schwefliger Säure und flüssigem Ammoniak anstellte, scheiterten an der zu grossen Leitfähigkeit der beiden Flüssigkeiten, welche das Zustandekommen der Schwingungen verhinderte.

Die isolirenden Hartgummistückchen, welche von der schwefligen Säure angegriffen wurden, ersetzte ich zuerst durch solche aus Speckstein, dann aus Porzellan. Statt des mit Siegellack eingekitteten Kupferdrahtes wurde ein in die Capillare eingeschmolzener Platindraht verwendet, da der Siegellack von der Säure angegriffen wurde. Das Gas strömte durch concentrirte Schwefelsäure, um etwa darin enthaltenes Wasser zurückzuhalten. Alle diese Vorsichtsmaassregeln verlangsamten nur den aperiodischen Abfall ein wenig; Schwingungen kamen nicht zu Stande.

Dass flüssiges Ammoniak ein verhältnissmässig guter Leiter ist, fand schon Bleekrode.[1]) Es war daher nicht zu verwundern, dass meine Versuche mit demselben zu keinem Resultat führten. Auffallend ist aber, dass sich schon starke Dämpfung bis zu aperiodischem Abfall zeigte, wenn das Gefäss ungesättigte Ammoniakdämpfe enthielt. Liess ich nämlich in das mit Luft gefüllte Gefäss Ammoniakdämpfe (durch Aetzkali getrocknet) einströmen bis zu 4 Atm. Ueberdruck, so stieg das logarithmische Decrement von 0,10 auf 0,31, bei 6 Atm. Ueberdruck erreichte es den Werth 1,24. Liess ich dann auf 4 Atm. ausblasen, so sank λ auf 0,49. Letzterer Umstand macht die Erklärung der grossen Dämpfung durch die Annahme, dass die Oberfläche der Isolationsstücke leitend werde, sehr unwahrscheinlich. Es müssten also die Ammoniakdämpfe selbst eine bedeutende Leitungsfähigkeit besitzen. Arbeiten über die D. C. des Ammoniakdampfes, bei welchen dies sich hätte zeigen müssen, liegen meines Wissens nicht vor.

Es wurde nun zu einer Methode übergegangen, bei welcher ein etwas grösseres Leitungsvermögen gestattet ist, als bei der Schiller'schen. Als solche bot sich die neuerdings von Nernst[2]) angegebene und eingehend beschriebene Methode

---

1) Bleekrode, Wied. Ann. **3.** p. 174. 1878.

2) Nernst, Gött. Nachr. p. 762. 1893; Ztschr. f. phys. Chem. **14.** p. 622. 1894.

der Capacitätsmessung vermittels der Wheatstone'schen Brückencombination. Es werden bei derselben neben zwei mit demselben Pol der Stromquelle (eines Inductoriums) verbundene Widerstände Condensatoren geschaltet. Sind (Fig. 3) r_1, r_2, r_3 und r_4 die vier Widerstände der Brückenanordnung, J das Inductorium, T das Telephon, c_1 und c_2 die Capacitäten der Condensatoren, so schweigt das Telephon, wenn

$$\frac{r_1}{r_2} = \frac{r_3}{r_4} = \frac{c_2}{c_1}.$$

Bezüglich der Einzelheiten in der Anordnung verweise ich auf Nernst's Abhandlung, an deren Angaben ich mich gehalten habe — wie auch die Apparate, von Göttingen bezogen, genau der Beschreibung desselben entsprechen — und gebe kurz das Wesentlichste.

r_1, r_2, r_3 und r_4 sind Flüssigkeitswiderstände, welche nach hunderttausenden Ohm zählen. Es wird ein für allemal $r_1 = r_2$ gemacht, sodass auch $c_2 = c_1$ und $r_3 = r_4$ ist, wenn das Telephon schweigt. Die beiden ganz gleichgebauten Messcondensatoren bestehen aus je zwei rechteckigen Messingplatten, zwischen welche zur stetigen Vergrösserung der Capacität Glasplatten geschoben werden können. Die Capacität ändert sich annähernd proportional der Verschiebung, welche mittels Nonius an einem Maassstabe abgelesen wird. Ein dritter Condensator, zur Aufnahme der Flüssigkeit bestimmt, wird einmal neben den einen, einmal neben den anderen Messcondensator geschaltet und jedesmal an einem und demselben der letzteren auf Tonminimum eingestellt. Die Differenz der beiden Einstellungen gibt die doppelte Capacität des Flüssigkeitscondensators, ausgedrückt in Scalentheilen des Messcondensators, an welchem die Glasplatte verschoben wurde. Enthält der dritte Condensator eine leitende Flüssigkeit, so wird r_3 oder r_4 so verändert, dass in beiden Zweigen der Widerstand gleich ist, dass also wieder Tonminimum eintritt.

Das zur Aufnahme der Flüssigkeit bestimmte Condensatorgefäss musste mit Rücksicht auf deren Dampfdruck construirt werden. Das zuerst verwendete besteht in einem starkwandigen aus Messing gegossenen Gefäss von 3 cm Durchmesser und 2,5 cm Höhe und ist am oberen Rande mit einem

Flansch versehen, auf welchem, durch einen Bleiring gedichtet, der Deckel mit 6 Schrauben befestigt wird. Eine runde Messingplatte von 2,5 cm Durchmesser, in welche auf der einen Seite ein 1,2 cm langer, 0,2 cm dicker Stift axial eingeschraubt ist, bildet die innere Belegung. 3 cylindrische Glasfüsschen von 1,2 mm Durchmesser halten sie in constantem Abstand vom Gefässboden. Dieselben passen genau in je 3 cylindrische Vertiefungen im Boden und in der Platte. Es kamen Glasfüsschen von verschiedener Länge zur Verwendung, sodass der Abstand der Platte vom Boden zwischen 0,3 und 1,2 mm, die Capacität zwischen einigen 20 und ca. 6 Scalentheilen des Messcondensators variirt werden konnte. Die isolirte Zuführung der Leitung durch die Gefässwand geschieht — ähnlich, wie bei dem oben beschriebenen Cylindercondensator — vermittels eines in eine Capillare eingeschmolzenen Platindrahtes. Die Verbindung zwischen diesem und der Platte wird durch ein an den Draht angelöthetes conisches Hütchen aus Platinblech hergestellt, welches auf den oben conisch zugefeilten Stift passt. Der Dampf der zu untersuchenden Flüssigkeit strömt durch einen in den Deckel eingeschraubten Stahlhahn in das Gefäss ein. Durch Wägung wird constatirt, ob sich eine genügende Menge Flüssigkeit condensirt hat.

Zur Bestimmung einer D. C. muss dreimal die Capacität des Condensators gemessen werden, nämlich während er gefüllt ist: 1. mit Luft, 2. mit einer Flüssigkeit von bekannter D. C. K_1, 3. mit der zu untersuchenden Flüssigkeit. Sind S_0, S_1 und S_2 die bezüglichen Verschiebungen am Messcondensator, so erhält man die gesuchte D. C. nach der Formel:

$$K = 1 + (K_1 - 1)\frac{S_2 - S_0}{S_1 - S_0}.$$

Als Vergleichsflüssigkeit diente käuflicher mit Natrium getrockneter Aethyläther, dessen D. C. nach der von Nernst[1]) beschriebenen absoluten Methode in einer ausgedehnten Versuchsreihe zu 4,396 bei 16° bestimmt wurde. Nernst l. c. fand dafür 4,22 bei 20°. Da aber mehrmalige Controlle zu verschiedenen Zeiten immer sehr nahe an 4,40 liegende Werthe gab, habe ich letztere Zahl in obige Formel eingeführt.

1) Nernst, l. c. p. 655.

Zunächst controllirte ich die nach Schiller's Methode gefundenen Werthe der D. C. der flüssigen Kohlensäure. Die Ergebnisse dieser Messungen enthält folgende Tabelle:

Tabelle VI.

t_1	K_1	t_2	K_2
− 7,5	1,621	− 8	1,650
0	1,584	0	1,588
+ 8,5	1,547	+ 8	1,550
+15,5	1,530	+15	1,535

Unter K_1 stehen die nach Schiller's Methode gefundenen Werthe (für 0^0 der Mittelwerth aus den beiden in Tab. I angegebenen), unter K_2 die neu bestimmten. Die Uebereinstimmung ist bis auf die Werthe bei $-7{,}5^0$ bez. -8^0 sehr gut. Die grosse Differenz bei letzteren mag von falscher Temperaturbestimmung bei dem Versuch nach Nernst's Methode herrühren. Es wurde nämlich das Gefäss in eine Kältemischung aus Eis und Kochsalz gesetzt, deren Temperatur nicht überall gleich war. Nimmt man an, dass die flüssige Kohlensäure um einige Grade kälter war als -8^0. so ordnet sich auch dieser Werth gut neben die nach Schiller's Methode gefundenen.

Versuche mit SO_2 und NH_3 in demselben Condensatorgefäss scheiterten wieder an der zu grossen Leitfähigkeit der beiden Substanzen. Ueber weitere Versuche mit einem neuen Gefäss kleinerer Capacität, welche bei SO_2 zum Ziele führten, wird weiter unten berichtet werden.

Vorher wurde die D. C. des flüssigen Chlors bestimmt. Da dasselbe alle Metalle angreift, musste der Condensator ganz aus Kohle und Glas angefertigt werden und erhielt nach mannigfachen Versuchen die Fig. 4 skizzirte Form (Maassstab 1 : 4). Ein 80 mm langes Stück einer 17 mm dicken Dochtkohle ist der Länge nach mit einer 8,5 mm weiten Durchbohrung versehen, in welcher ein 85 mm langes Stück einer 7 mm dicken Homogenkohle durch je drei Glasstifte an jedem Ende coaxial befestigt ist. Dieser Cylindercondensator sitzt in einem 17 mm weiten Glasrohr von 2,5 mm Wandstärke. Dasselbe ist am einen Ende zugeschmolzen, am anderen ist ein engeres, mit Hahn versehenes Rohr angesetzt. 4 cm über dem oberen Ende des Condensators sind seitlich zwei

Leitung der Electricität war beim flüssigen Chlor nicht nachzuweisen. Die geringste Aenderung eines der beiden Widerstände r_3 und r_4 liess das Telephon ertönen. Die Leitungsfähigkeit des flüssigen Chlors muss hiernach kleiner sein als 10^{-16}.

Für neue Versuche mit SO_2 und NH_3 wurde ein Gefäss von kleinerer Capacität gebaut, um den zu compensirenden Widerstand zu vergrössern. Der aus Schmiedeeisen verfertigte, innen stark vergoldete Topf hat dieselben Dimensionen, wie das zuerst verwandte Messinggefäss. Die innere Belegung des Condensators dagegen besteht in einer runden Platinelectrode von 1 cm Durchmesser, befestigt an einem Platinstift, welcher in ein Glasröhrchen eingeschmolzen ist. Letzteres ist in einer Durchbohrung in der Mitte des Deckels so festgekittet, dass der Abstand der Electrode vom Gefässboden 1 cm beträgt. Bei dieser Form des Gefässes kommt es darauf an, dass bei beiden Füllungen, mit untersuchter und mit Maass-Flüssigkeit, die Flüssigkeitsoberfläche genau gleich hoch steht, eine Bedingung, deren Erfüllung mittels der Waage leicht erkannt wird.

Da die D. C. des SO_2 verhältnissmässig gross, die Capacität des mit Luft gefüllten Condensators aber sehr klein ist (0,6 Scalentheile), so wurde als Vergleichsflüssigkeit Aethylalkohol verwendet. Er war 99,8 proc. (spec. Gew. 0,7875 bei 21°), hat also nach Nernst die D. C. 25,3 bei 23°. Es ergab sich dann als Mittel einer Beobachtungsreihe die D. C. der schwefligen Säure zu 14,8 bei 23°. Ihre Leitfähigkeit war der des 99,8 proc. Alkohols fast gleich; eine absolute Messung derselben wurde nicht ausgeführt.

Bei NH_3 führten die Versuche noch nicht zum Ziele.

Die Mosotti-Clausius'sche Formel.

Mit Hülfe des gewonnenen Zahlenmaterials kann nunmehr der Gültigkeitsbereich der Mossotti-Clausius'schen Formel für die untersuchten Substanzen festgestellt werden. Die Heranziehung der Angaben anderer Beobachter wird hierbei erweiterte Gesichtspunkte gewinnen lassen.

Im Folgenden sollen durchweg die Buchstaben t, d, n, K für den flüssigen, t', d', n', K' für den gasförmigen Zustand

gelten. Um zunächst zu ermitteln, inwieweit obige Formel zur Berechnung von K aus K' geeignet ist, wurde D aus den Daten für den Gaszustand nach der Formel:

$$D = \frac{K' + 2}{K' - 1} d',$$

und hieraus K nach der Formel:

$$K = \frac{D + 2d}{D - d}$$

berechnet.

Die Resultate enthält die Tab. VIII.

Tabelle VIII.

	t'	$d' \cdot 10^6$	K' [1])	D	t	d	$\frac{D+2d}{D-d}$	$K_{\text{beob.}}$	Diff.
CO_2	0°	1965	1,000984	5,993	0°	0,914 [2])	1,540	1,584	+0,044
N_2O	0	1969	1,001158	5,103	0	0,900 [3])	1,643	1,598	−0,055

Die Uebereinstimmung ist befriedigend, wie die letzte Spalte:

$$\text{Diff.} = K_{\text{beob.}} - \frac{D + 2d}{D - d},$$

zeigt. Angaben über die D. C. des Chlorgases habe ich in der Literatur nicht gefunden.

Eine ganz analoge Rechnung kann mit Hülfe der bekannten Lorentz'schen Formel:

$$\frac{n^2 + 2}{n^2 - 1} d = D_1 = \text{const.} \quad \text{oder} \quad n^2 = \frac{D_1 + 2d}{D_1 - d}$$

ausgeführt werden, welche für den Fall, dass die Maxwell'sche Gleichung $K = n^2$ erfüllt ist, mit der Mossotti-Clausius'schen identisch wird. In der folgenden Tab. IX ist wieder D_1 aus den Daten für den Gaszustand, also aus d' und n', und hieraus die Grösse $(D_1 + 2d)/(D_1 - d)$ berechnet. Für n' sind die in den Tabellen von Landolt und Börnstein 1894 angegebenen Werthe für die Natriumflamme eingesetzt.

Unter $n^2_{\text{beob.}}$ sind die Quadrate der Brechungsexponenten der Flüssigkeiten zur Vergleichung herangezogen und zwar

1) Klemenčič, l. c.
2) Amagat, l. c.
3) Cailletet u. Mathias, Journ. de Phys. (2) 5. p. 549. 1886.

nach den Beobachtungen von Bleekrode[1]), welcher auch diese Rechnung bei den obigen und verschiedenen anderen Substanzen durchgeführt hat. Jedoch hat er für d vielfach Werthe eingesetzt, welche durch neue Beobachtungen nicht unerhebliche Berichtigungen erfahren haben. Während sich in Bleekrode's Tabelle zwischen den aus n' und n berechneten Werthen von D_1 Differenzen bis zu 13 Proc. finden, würde nach der folgenden Zusammenstellung die grösste Differenz 4 Proc. betragen. Es geht also aus Tab. IX hervor, dass die Lorentz'sche Formel die Brechungsexponenten der fünf Substanzen im gasförmigen und flüssigen Zustand in sehr befriedigender Weise verbindet.

Tabelle IX.

	t'	$d' . 10^6$	n'	D_1
CO_2	0°	1965	1,000450	6,55
N_2O	0	1969	1,000516	5,72
Cl_2	0	3167	1,000773	6,14
SO_2	0	2861	1,000686	6,26
NH_3	0	716,6	1,000376	2,86

	t	d	$\frac{D_1+2d}{D_1-d}$	$n^2_{beob.}$	Diff. 1	$K_{beob.}$	Diff. 2	Diff. 3
CO_2	15°	0,814[2])	1,425	1,430	+0,005	1,530	+0,105	+0,100
N_2O	15	0,800[3])	1,488	1,450	−0,038	1,518	+0,030	+0,068
Cl_2	0	1,469[4])	1,944	1,907	−0,037	1,968	+0,024	+0,061
SO_2	15	1,394[5])	1,858	1,825	−0,033	—	—	—
NH_3	16,5	0,614	1,817	1,756	−0,061	—	—	—

$$\text{Diff. 1} = n^2_{beob} - \frac{D_1+2d}{D_1-d}$$

erreicht bei keiner der Substanzen 4 Proc. Theilweise etwas grösser ist

$$\text{Diff. 2} = K_{beob} - \frac{D_1+2d}{D_1-d}$$

1) Bleekrode, Proc. Roy. Soc. Lond. **37.** p. 339. 1884.
2) Amagat, l. c.
3) Cailletet u. Mathias, Journ. de Phys. (2) **5.** p. 549. 1886.
4) Knietsch, Lieb. Ann. **259.** p. 100. 1890.
5) Cailletet u. Mathias, Compt. rend. **104.** p. 1563. 1887.

und besonders

$$\text{Diff. } 3 = K_{\text{beob}} - n^2_{\text{beob}}$$

und durchweg positiv, d. h. die Brechungsexponenten für electrische Wellen sind bei CO_2, N_2O und Cl_2 etwas grösser, als die für die sichtbaren Lichtwellen.

Ziemlich bedeutend ist ferner der Unterschied zwischen den aus K' und den aus n' berechneten Werthen der Maximaldichte D und D_1, was eine unvollkommene Erfüllung der Gleichung $K' = n'^2$ anzeigt. Dies mag zum Theil von der Unsicherheit in der Bestimmung von K' herrühren. Es differiren z. B. die von Boltzmann l. c. und Klemenčič l. c. gefundenen Werthe von $K' - 1$ bei Stickoxydul um stark 16 Proc.

Es scheint mir aus allen zuverlässigen Messungen von D. C. hervorzugehen, dass für solche Substanzen, bei denen die Beziehung $K' = n'^2$ gut erfüllt ist, auch die entsprechende $K = n^2$ annähernd gilt. Hieraus folgt, da die Lorentz'sche Formel die Verhältnisse bei diesen Substanzen befriedigend darstellt, dass auch die Mossotti-Clausius'sche Formel den Thatsachen entsprechen muss. Wenden wir diesen Erfahrungssatz auf das Chlor an, so finden wir, dass die D. C. des Chlorgases ungefähr die nachstehende Grösse haben muss:

$$K' = n'^2 = 1{,}00154.$$

Aus obigem Satz folgt nun noch nicht, dass für die Substanzen, bei denen die Beziehungen $K' = n'^2$ und $K = n^2$ nicht gelten, die Mossotti-Clausius'sche Formel zur Berechnung von K aus K' oder umgekehrt ungeeignet sein müsse. In der That zeigt die Zusammenstellung von Lebedew[1]) für mehrere derartige Substanzen leidliche Uebereinstimmung zwischen den beobachteten und den aus den Daten für den flüssigen Zustand berechneten D. C. der Dämpfe. Lebedew erklärt die Differenzen zwischen denselben durch den Umstand, dass die Voraussetzungen, aus welchen Clausius seine Formel abgeleitet hat, für den flüssigen Zustand nicht erfüllt sind, sucht also den

1) Lebedew, l. c. p. 308. Tab. III.

Grund derselben in der ungenauen Berechnung der Maximaldichte nach der Formel:

$$D = \frac{K+2}{K-1} d.$$

Man sollte hiernach denken, dass man vermittels der Formel:

$$D = \frac{K'+2}{K'-1} d'$$

richtigere Werthe für D erhielte. Thatsächlich führt aber die letztere Formel bei den meisten Dämpfen, für welche die Beziehung: $K' = n'^2$ nicht annähernd gilt, zu ganz widersinnigen Resultaten. Man findet nämlich die „Maximaldichte" kleiner, als die wirkliche Dichte im flüssigen Zustand, woraus ein negativer Werth der D. C. folgen würde. Einige Beispiele enthält die Tab. X.

Tabelle X.

Substanz	t'	d'	K'	D	t	d	$\frac{D+2d}{D-d}$
Methylalkohol	100°	0,0010	1,0057	0,527	14°	0,800	− 7,9
Aethylalkohol	100	0,0015	1,0065	0,694	14	0,798	−22,5
Methylformiat	100	0,0020	1,0069	0,872	14	0,980	−26,2
Aethylformiat	100	0,0024	1,0087	0,870	14	0,916	−58,7
Aethylchlorid	0	0,00288	1,0156	0,557	0	0,925	− 6,5
Schweflige Säure	0	0,00286	1,00954	0,902	0	1,434	− 7,1

Es sei hier noch ein Fall erwähnt, in welchem die Formel Absurdes liefert, wenn er auch nicht gerade hierher gehört. Röntgen[1]) macht darauf aufmerksam, dass die D. C. des Wassers, wenn man sie bei Atmosphärendruck gleich 80 annimmt, nach der Formel bei ca. 800 Atm. unendlich, bei noch höheren Drucken negativ wird. Experimentell fand er, dass sich weder bei Wasser noch bei Aethylalkohol die D. C. mit dem Druck merklich ändert.

Wir haben nun zu untersuchen, inwieweit die Mossotti-Clausius'sche Formel die Veränderlichkeit der D. C. mit der Temperatur innerhalb eines und desselben Aggregatzustandes

1) Röntgen, Wied. Ann. 52. p. 593. 1894.

richtig darstellt. Für die im ersten Theil dieser Arbeit experimentell untersuchten Substanzen geht dies aus den Fig. 5, 6 und 7 mitgetheilten Curven hervor. Die mit „ber." bezeichneten Curven sind in der Weise construirt, dass aus dem experimentell am zuverlässigsten bestimmten Werth der D. C., für CO_2 und Cl_2 bei 0^0, für N_2O bei $+ 4^0$, die Maximaldichte D und hieraus die D. C. für andere Temperaturen von 5 zu 5 Grad bei CO_2 und N_2O, von 10 zu 10 Grad bei Cl_2 berechnet wurden. Diese Curven zeigen bei den drei Flüssigkeiten Concavität gegen die Temperaturaxe, was bei dem analogen Verlauf der Curven mit der Dichte als Ordinate selbstverständlich ist. Nicht so die beobachteten Curven. Wenn es auch bei der erreichten Genauigkeit schwer ist, bei so grossem Ordinatenmaassstab den Verlauf derselben mit einiger Sicherheit festzustellen, so ist doch unverkennbar, dass die Curve für Chlor nahezu geradlinig verläuft und die berechnete in dem gemeinsam angenommenen Punkt unter einem verhältnissmässig grossen Winkel schneidet. Bei N_2O scheint sie kaum merkliche, bei CO_2 besonders bei den höheren Temperaturen deutliche Convexität gegen die Temperaturaxe zu besitzen. Ob dies mit der Annäherung an die kritische Temperatur zusammenhängt, können erst Versuche bei höheren Temperaturen feststellen.

Jedenfalls geht aus den Versuchen unzweideutig hervor, dass die Aenderung der D. C. mit der Temperatur bei den drei Flüssigkeiten durch die Aenderung der Dichte allein nicht erklärt werden kann.

Dasselbe fanden Heerwagen[1]) und Franke[2]) für Wasser, indem sie nachwiesen, dass nicht nur das von der Formel geforderte Maximum der D. C. bei $+ 4^0$ thatsächlich nicht besteht, sondern dass auch bei Temperaturen, die ziemlich weit von $+ 4^0$ entfernt sind, der wahre Temperaturcoefficient der D. C. nicht mit dem aus der Formel berechneten übereinstimmt. Dasselbe geht ferner aus den oben citirten Versuchen Röntgen's hervor und wird von ihm klar ausgesprochen.

1) Heerwagen, Wied. Ann. **49.** p. 272. 1893.
2) Franke, Wied. Ann. **50.** p. 163. 1893.

Lebedew[1]) hat einige Angaben verschiedener Beobachter über die Temperaturcoefficienten der D. C. mit den Ergebnissen der Mossotti-Clausius'schen Formel verglichen und die Uebereinstimmung „unerwartet gut" gefunden. Dass diese bei den von ihm herangezogenen Substanzen in der That nicht besteht, beweisen nicht nur neue Untersuchungen von Negreano[2]), sondern auch gerade die Arbeiten, aus welchen Lebedew seine Folgerungen zieht, nämlich die von Palaz[3]) und Fuchs[4]), wenn man nur das ganze dort angegebene Zahlenmaterial, nicht blos je zwei Zahlen für jede Substanz heranzieht. Dies sollen die Fig. 8 und 9 mitgetheilten Curven klar stellen, welche ganz in derselben Weise construirt sind, wie in Fig. 5 bis 7. Die Formel liefert hier gerade Linien, da die Dichte innerhalb des in Betracht kommenden Gebietes als lineare Function der Temperatur angesehen werden kann. Die beobachteten Curven dagegen sind sämmtlich mehr oder weniger stark convex gegen die Temperaturaxe. Die von Palaz gegebenen Werthe der D. C. des Benzols sind ca. 10 Proc. grösser, als die Negreano's, aber die beiden Curven verlaufen analog. Beim Vaselinöl ist die Abweichung zwar gering, aber bei der Genauigkeit der Versuche unzweifelhaft. Der Umstand, dass das quadratische Glied in der Formel für die Wärmeausdehnung bei den Temperaturen über 50° wahrscheinlich schon in Betracht kommt, wird die Divergenz der Curven bei den höheren Temperaturen noch etwas vergrössern. Da nur der mittlere Ausdehnungscoefficient zwischen 20° nnd 44° angegeben ist, konnte das quadratische Glied nicht berücksichtigt werden.

Die theoretische Berechtigung der Mossotti-Clausius'schen Formel ist wohl schon allgemein fallen gelassen worden. Ihre Anwendbarkeit als empirische Formel zur Berechnung der Veränderlichkeit der D. C. mit der Temperatur bei Flüssigkeiten wird durch sämmtliche angeführten Beobachtungen bestritten.

Die Messungen nach Schiller's Methode wurden im

1) Lebedew, l. c. p. 307.
2) Negreano, Compt. rend. **114.** p. 345. 1892.
3) Palaz, Journ. de Phys. (2) **5.** p. 370. 1885.
4) Fuchs, Wien. Ber. **98.** p. 1240. 1889.

physikalischen Institut der Berliner Universität ausgeführt, die nach Nernst's Methode begonnen in der mathematisch-physikalischen Sammlung des Staates zu München, beendet im neuen physikalischen Institut der dortigen Universität. Meinen verehrten Lehrern, den Hrn. Geh. Rath Kundt und Boltzmann, den Hrn. Prof. von Lommel und Graetz, sowie den Hrn. Dr. Arons, Rubens, Schütz und Fomm spreche ich für das an meiner Arbeit bewiesene Interesse auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aus.

Fig. 2.

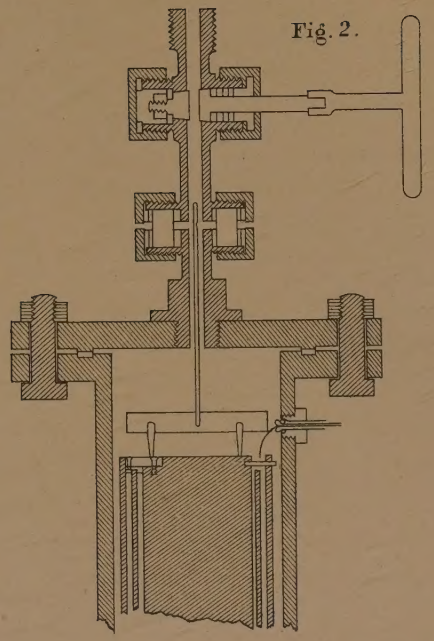

Fig. 3.

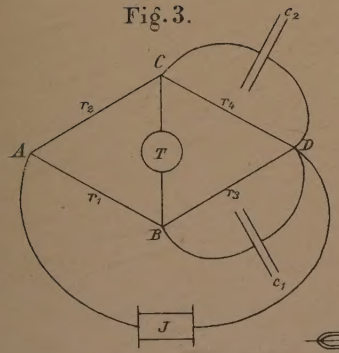

Fig. 1.

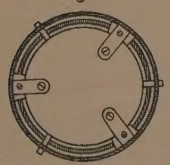

Fig. 4.

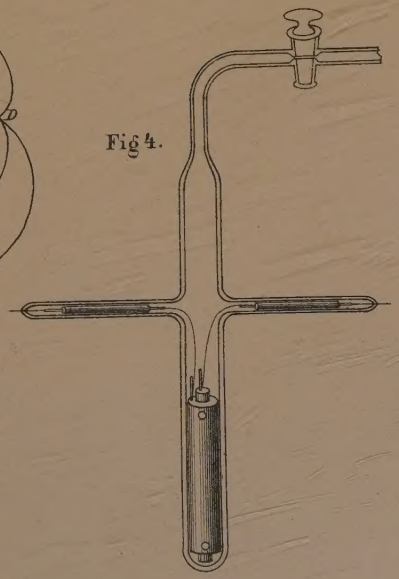

Fig. 5.

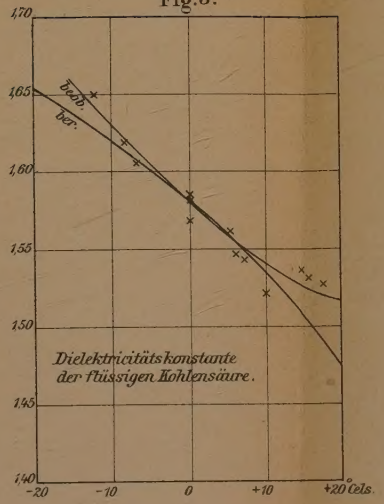

Fig. 6.

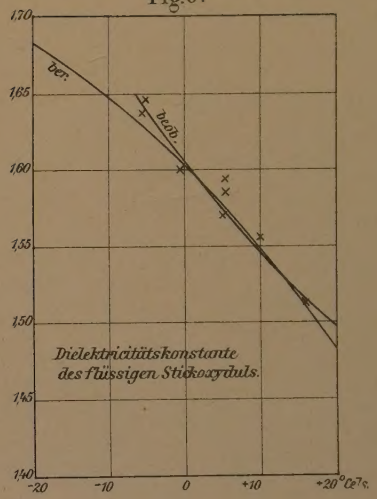

Fig. 7.

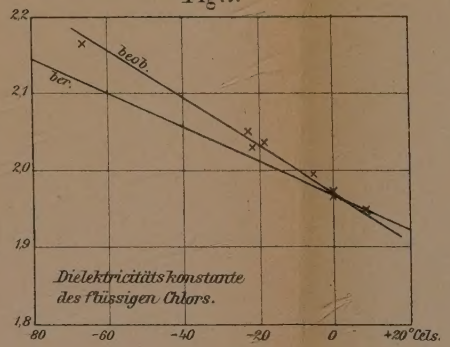

Fig. 8.

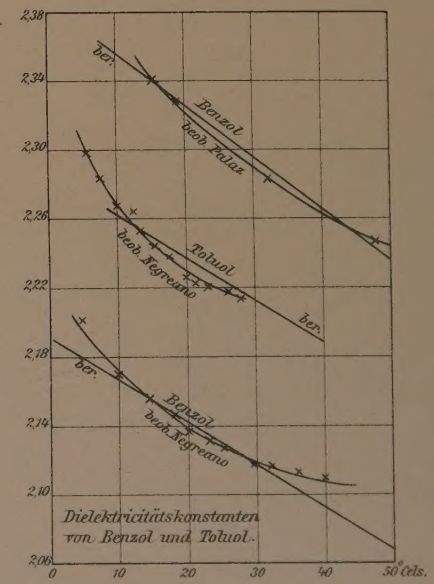
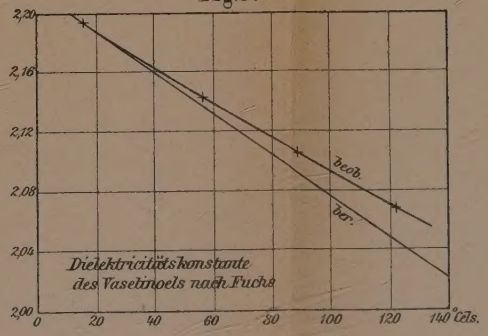
Fig. 9.